

⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 39 30 086 A 1

⑯ Int. Cl. 5:  
G 03 F 7/016

C 08 J 3/28  
B 41 M 1/00  
// H05K 3/06,  
H01L 21/312,  
C07C 317/28  
(C08J 3/28,  
C08L 61:04)C09D 7/1  
2,G03F 7/20,7/26

DE 39 30 086 A 1

⑯ Aktenzeichen: P 39 30 086.2  
⑯ Anmeldetag: 9. 9. 89  
⑯ Offenlegungstag: 21. 3. 91

⑯ Anmelder:  
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

⑯ Erfinder:  
Pawlowski, Georg, Dipl.-Chem. Dr., 6200 Wiesbaden,  
DE; Merrem, Hans-Joachim, Dipl.-Chem. Dr., 6104  
Seeheim-Jugenheim, DE; Lingnau, Jürgen,  
Dipl.-Chem. Dr.; Dammel, Ralph, Dipl.-Chem. Dr.,  
6500 Mainz, DE; Röschert, Horst, Dipl.-Chem. Dr.,  
8710 Biebelried, DE

⑯ Positiv arbeitendes strahlungsempfindliches Gemisch und daraus hergestelltes strahlungsempfindliches Aufzeichnungsmaterial

Es wird ein positiv arbeitendes strahlungsempfindliches Gemisch beschrieben, das als wesentliche Bestandteile  
a) ein bei Bestrahlung eine starke Säure bildendes  $\alpha,\alpha$ -Bis-sulfonyl-diazomethan der allgemeinen Formel



worin R einen ggf. substituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder

Heteroarylrest bedeutet,

b) eine Verbindung mit mindestens einer durch Säure spaltbaren C-O-C oder C-O-Si-Bindung und

c) ein in Wasser unlösliches, in wäßrig-alkalischen Lösungen lösliches oder zumindest quellbares Bindemittel enthält.

Das erfindungsgemäße strahlungsempfindliche Gemisch zeichnet sich durch eine hohe Empfindlichkeit über einem weiten Spektralbereich aus. Es zeigt ebenso eine hohe thermische Stabilität und bildet bei Belichtung keine korrodierenden Photolyseprodukte.

DE 39 30 086 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein positiv arbeitendes, strahlungsempfindliches Gemisch, das als wesentliche Bestandteile

- a) eine bei Bestrahlung eine starke Säure bildende Verbindung,
- b) eine Verbindung mit mindestens einer durch Säure spaltbaren C—O—C- oder C—O—Si-Bindung und
- c) ein in Wasser unlösliches, in wäßrig-alkalischen Lösungen lösliches oder zumindest quellbares Bindemittel

enthält.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein daraus hergestelltes strahlungsempfindliches Aufzeichnungsmaterial, das zur Herstellung von Photoresists, elektronischen Bauteilen, Druckplatten oder zum Formteilätzen geeignet ist.

Bei der UV-Lithographie ist die Grenze der Auflösung durch die Wellenlänge der verwendeten Strahlung vorgegeben. Die stetige Verkleinerung der Strukturdimensionen, beispielsweise in der Chip-Herstellung, erfordert daher im Submikronbereich veränderte Lithographietechniken. Wegen ihrer kurzen Wellenlänge werden beispielsweise energiereiches UV-Licht oder Elektronen- und Röntgenstrahlen verwendet. Die Veränderung der Lithographietechniken äußert sich insbesondere aber in einer Veränderung der Ansprüche an das strahlungsempfindliche Gemisch. Eine Zusammensetzung dieser Ansprüche wird beispielsweise im Aufsatz von C. G. Willson "Organic Resist Materials — Theory and Chemistry" (Introduction to Microlithography, Theory, Materials, and Processing, Herausgeber L. F. Thompson, C. G. Willson, M. J. Bowden, ACS Symp. Ser., 219, 87 (1983), American Chemical Society, Washington) gegeben. Es besteht daher ein verstärkter Bedarf an strahlungsempfindlichen Gemischen, die vorzugsweise in einem weiten Spektralbereich empfindlich sind und dementsprechend in der konventionellen UV-Lithographie oder ohne Empfindlichkeitseinbußen in den fortgeschrittenen Technologien, wie z. B. der Mid- oder Deep-UV-, Elektronen- oder Röntgenstrahlolithographie, einsetzbar sind.

Gemische der oben genannten Zusammensetzung sind prinzipiell bekannt und beispielsweise in den US-A 27 79 778; 41 01 323; 41 89 323; 44 91 628; 46 03 101, den DE-A 23 06 248; 26 10 842; 27 18 254; 29 28 636; 31 51 078; 35 44 165; 36 01 264; 37 30 783; 37 30 785 und 37 30 787 und den EP-A 00 06 626; 00 06 627; 00 22 571; 00 42 562; 02 02 196 oder 03 02 359 beschrieben.

Bei der Belichtung der vorstehend beschriebenen Materialien wird durch die Photolyse der Verbindung (a) eine Säure gebildet, die eine Spaltung der C—O—C- oder C—O—Si-Bindung der Verbindung (b) in der Weise bewirkt, daß die belichteten Bereiche der lichtempfindlichen Schichten in einem wäßrig-alkalischen Entwickler löslich werden.

Als Verbindungen (a), die als photolytische Säure-spender charakterisiert werden können, wurden bisher insbesondere Onium-Salze, wie Diazonium-, Phosphonium-, Sulfonium- und Jodonium-Salze von nicht nukleophilen Säuren, z. B. von  $\text{HSbF}_6$ ,  $\text{HAsF}_6$  oder  $\text{HPF}_6$  (J. V. Crivello, Polym. Eng. Sci., 23, 953 (1983), Halogenverbindungen (EP-A 02 32 972, DE-A 15 72 089, DE-A 18 17 540, DE-A 19 49 010, US-A 39 12 606, DE-A

23 17 846), insbesondere Trichlormethyltriazinderivate (US-A 35 15 552, US-A 35 36 489, US-A 37 79 778, DE-A 27 18 259, DE-A 33 37 024, DE-A 33 33 450, DE-A 23 06 248, DE-A 22 43 621, DE-A 12 98 414) oder Trichlormethyloxadiazolderivate (DE-A 30 21 599, DE-A 30 21 590, DE-A 28 51 472, DE-A 29 49 396, EP-A 1 35 348, EP-A 01 35 863), o-Chinondiazidsulfochloride oder Organometall-Organohalogen-Kombinationen empfohlen.

Die Verwendung derartiger photolytischer Säure-spender bringt aber gewisse Nachteile mit sich, die ihre Einsatzmöglichkeiten in verschiedenen Anwendungsbe-reichen drastisch einschränken. So sind z. B. viele der Oniumsalze toxisch. Ihre Löslichkeit ist in vielen Lö-sungsmitteln unzureichend, was in einer Begrenzung der Auswahl der Belackungslösungsmittel resultiert. Darüberhinaus werden bei Verwendung der Oniumsalze z. T. unerwünschte Fremdatome eingeführt, die insbesondere in der Mikrolithographie zu Prozeßstörun-20 gen führen können. Ferner bilden sie bei der Photolyse sehr stark korrodierend wirkende Bronstedt-Säuren, die den Einsatz von diese enthaltenden strahlungsempfindlichen Gemischen auf empfindlichen Substraten unbes-friedigend machen. Auch die Halogenverbindungen so-25 wie die Chinondiazidsulfonsäurechloride bilden stark korrosiv wirkende Halogenwasserstoffsäuren. Ferner besitzen derartige Verbindungen auf gewissen Substra-ten nur eine begrenzte Haltbarkeit, die entsprechend den Lehren der DE-A 36 21 376 in der Vergangenheit dadurch verbessert wurde, daß zwischen Substrat und strahlungsempfindlicher, Verbindungen des Typs (a) enthalter Schicht eine Zwischenschicht eingezogen wurde, was allerdings zu einer unerwünschten Zunahme 30 von Defekten und einer Verminderung der Prozeßre-produzierbarkeit führt. Es bestand darüberhinaus bisher die Auffassung, daß Verbindungen des Typs (b) nur durch die oben beschriebenen, in der lichtempfindlichen Schicht gut beweglichen Säuretypen spaltbar seien.

Neuere Arbeiten von F. M. Houlihan et al., SPIE 920, 40 67 (1988) haben jedoch gezeigt, daß neben den oben genannten Säurespendern auch Nitrobenzyltosylate, die bei Belichtung wenig bewegliche Sulfonsäuren bilden, in gewissen säurelabilen Resistformulierungen verwend-bar sind. Die dabei erzielten Empfindlichkeiten und die thermische Stabilität der Photoresiste erwiesen sich je-doch als unzureichend.

Wegen der aufgeführten Nachteile besteht daher ein Bedarf an weiteren photolytisch wirkenden Säurespen-dern, die als Bestandteile von strahlungsempfindlichen Gemischen die oben beschriebenen Nachteile nicht auf-weisen und die somit eine ausreichende Reaktivität und Säurestärke besitzen, um Verbindungen des Typs (b) auch bei kurzen Belichtungszeiten in ihre Spaltprodukte zu überführen.

Aufgabe der Erfindung war es daher, ein strahlungs-55 empfindliches Gemisch auf Basis von säurebildenden in Kombination mit säurespaltbaren Verbindungen vor-zuschlagen, wobei die photolytisch eine Säure bildende Verbindung (a) möglichst stabil auf allen bekannten Substraten sein sollte und als Photoprodukt eine nicht korrosiv wirkende Säure generiert.

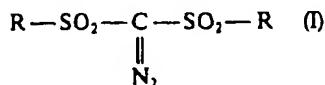
Erfundungsgemäß wird ein strahlungsempfindliches 60 Gemisch vorgeschlagen, das als wesentliche Bestandteile

- a) eine unter Einwirkung aktinischer Strahlung eine starke Säure bildende Verbindung,
- b) eine Verbindung mit mindestens einer durch

Säure spaltbaren C—O—C- oder C—O—Si-Bindung und  
c) ein in Wasser unlösliches, in wäßrig-alkalischen Lösungen lösliches oder zumindest quellbares Bindemittel

enthält.

Das erfundungsgemäße Gemisch ist dadurch gekennzeichnet, daß die bei Bestrahlung eine starke Säure bildende Verbindung (a) ein  $\alpha,\alpha$ -Bis-sulfonyl-diazomethan der allgemeinen Formel I



ist, worin R einen ggf. substituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Heteroarylrest bedeutet.

Erfundungsgemäß wird darüberhinaus ein strahlungs-empfindliches Aufzeichnungsmaterial vorgeschlagen, das auf einem Träger als strahlungsempfindliche Schicht das oben beschriebene Gemisch enthält.

Das erfundungsgemäße strahlungsempfindliche Gemisch zeichnet sich durch eine hohe Empfindlichkeit über einen weiten Spektralbereich aus. Es zeigt eine hohe thermische Stabilität und schafft die Möglichkeit, auch feinste Strukturen einer Vorlage strukturgenaus wiederzugeben. Durch die Belichtung werden keine korrodierenden Photolyseprodukte gebildet, so daß das Gemisch auch auf empfindlichen Substratmaterialien Verwendung finden kann.

Für die Herstellung des strahlungsempfindlichen Gemisches können Verbindungen der allgemeinen Formel I verwendet werden, in denen R einen ggf. substituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, einen ggf. substituierten Arylrest oder einen ggf. substituierten Heteroarylrest darstellen.

Beispiele geeigneter Substituenten R in  $\alpha,\alpha$ -Bis-sulfonyl-diazomethanen der allgemeinen Formel I sind: Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Cyclohexyl-, Nonyl-, Decyl- oder Undecylgruppen, sowie deren Stellungsisomere, Aryl-, wie Benzol und Naphthalin, heteroaromatische Verbindungen mit O, N oder S als Heteroatom sowie deren Derivate, in denen ein oder mehrere Wasserstoffatome, beispielsweise durch Alkyl-, Alkoxy-, Alkoxyalkyl-, Aryl-, Aryloxy-, Arylalkoxy-, Halogen-, Cyano-, Nitro-, Carbonyl-, Carboxyl-, Amido- oder ähnliche Reste substituiert sind. Besonders bevorzugte Substituenten sind Alkyl-, Alkoxy-, Alkoxyalkyl-, Carbonyl-, Amido-, Nitro- oder Halogene, wobei Alkyl- bzw. Alkoxyreste insbesondere 1 bis 4 C-Atome enthalten. Sofern eine Mehrfachsubstitution der aromatischen Reste vorliegt, kommen als Substituenten vorwiegend Alkyl und Halogene in Frage. Insbesondere handelt es sich dann hierbei um zweifach substituierte Reste R. Sofern allerdings Fluor als Substituent des Restes R vorliegt, können auch mehr als zwei Fluoratome als Substituenten des Restes R vorkommen; letztere sind aber nicht bevorzugt. Ist R Heteroaryl, so umfaßt dieser maximal vorwiegend ein Heteroatom, auch dann, wenn R ein zweikerniger Rest bedeutet. Sofern N als Heteroatom gewählt ist, kann dieser maximal zweimal pro Kern auftreten.

Unter den Verbindungen der allgemeinen Formel I, die als Rest R = Alkyl aufweisen, sind solche bevorzugt, die 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten, unter denen, die als R = Aryl aufweisen, solche bei denen R ein ein- oder zweikerniger aromatischer Rest bedeutet.

Beispiele besonders geeigneter  $\alpha,\alpha$ -Bis-sulfonyl-diazomethane der allgemeinen Formel I sind:

- 5 Bis-(methylsulfonyl)-diazomethan
- 10 Bis-(ethylsulfonyl)-diazomethan
- 15 Bis-(propylsulfonyl)-diazomethan
- 20 Bis-(1-methylpropylsulfonyl)-diazomethan
- 25 Bis-(2-methylpropylsulfonyl)-diazomethan
- 30 Bis-(butylsulfonyl)-diazomethan
- 35 Bis-(1-methylbutylsulfonyl)-diazomethan
- 40 Bis-(2-methylbutylsulfonyl)-diazomethan
- 45 Bis-(3-methylbutylsulfonyl)-diazomethan
- 50 Bis-(allylsulfonyl)-diazomethan
- 55 Bis-(heptylsulfonyl)-diazomethan
- 60 Bis-(octylsulfonyl)-diazomethan
- 65 Bis-(nonylsulfonyl)-diazomethan
- 70 Bis-(decylsulfonyl)-diazomethan
- 75 Bis-(dodecylsulfonyl)-diazomethan
- 80 Bis-(trifluormethylsulfonyl)-diazomethan
- 85 Bis-(hexadecylsulfonyl)-diazomethan
- 90 Bis-(cyclohexylsulfonyl)-diazomethan
- 95 Bis-(2-oxapentylsulfonyl)-diazomethan
- 100 Bis-(benzylsulfonyl)-diazomethan
- 105 Bis-(2-chlorbenzylsulfonyl)-diazomethan
- 110 Bis-(4-chlorbenzylsulfonyl)-diazomethan
- 115 Bis-(4-methoxysulfonyl)-diazomethan
- 120 Bis-(phenylsulfonyl)-diazomethan
- 125 Bis-(2-methylphenylsulfonyl)-diazomethan
- 130 Bis-(3-methylphenylsulfonyl)-diazomethan
- 135 Bis-(4-methylphenylsulfonyl)-diazomethan
- 140 Bis-(4-ethylphenylsulfonyl)-diazomethan
- 145 Bis-(2,4-dimethylphenylsulfonyl)-diazomethan
- 150 Bis-(2,5-dimethylphenylsulfonyl)-diazomethan
- 155 Bis-(3,4-dimethylphenylsulfonyl)-diazomethan
- 160 Bis-(4-t-butylphenylsulfonyl)-diazomethan
- 165 Bis-(2-methoxyphenylsulfonyl)-diazomethan
- 170 Bis-(3-methoxyphenylsulfonyl)-diazomethan
- 175 Bis-(4-methoxyphenylsulfonyl)-diazomethan
- 180 Bis-(2-chlorphenylsulfonyl)-diazomethan
- 185 Bis-(3-chlorphenylsulfonyl)-diazomethan
- 190 Bis-(4-chlorphenylsulfonyl)-diazomethan
- 195 Bis-(2,5-chlorophenylsulfonyl)-diazomethan
- 200 Bis-(2,6-chlorophenylsulfonyl)-diazomethan
- 205 Bis-(3,4-chlorophenylsulfonyl)-diazomethan
- 210 Bis-(2-bromphenylsulfonyl)-diazomethan
- 215 Bis-(3-bromphenylsulfonyl)-diazomethan
- 220 Bis-(4-bromphenylsulfonyl)-diazomethan
- 225 Bis-(4-fluorphenylsulfonyl)-diazomethan
- 230 Bis-(2,4-difluorphenylsulfonyl)-diazomethan
- 235 Bis-(pentafluorophenylsulfonyl)-diazomethan
- 240 Bis-(4-nitrophenylsulfonyl)-diazomethan
- 245 Bis-(4-acetamidophenylsulfonyl)-diazomethan
- 250 Bis-(4-acetoxyphenylsulfonyl)-diazomethan
- 255 Bis-(2-naphthalinsulfonyl)-diazomethan
- 260 Bis-(furfursulfonyl)-diazomethan
- 265 Bis-(imidazolylsulfonyl)-diazomethan
- 270 Bis-(2-methylimidazolylsulfonyl)-diazomethan
- 275 Bis-(benzimidazol-2-sulfonyl)-diazomethan
- 280 Bis-(benzoxazol-2-sulfonyl)-diazomethan
- 285 Bis-(benzothiazol-2-sulfonyl)-diazomethan

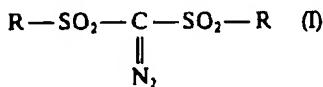
Die oben aufgeführten Verbindungen haben Absorptionsmaxima im Bereich zwischen 220 bis 270 nm und sind daher für eine Bestrahlung mit energiereicher UV-Strahlung sehr gut geeignet.

Von den obengenannten Verbindungen der allgemeinen Formel I, in denen R einen substituierten Arylrest darstellt, sind folgende Verbindungen besonders bevor-

Säure spaltbaren C—O—C- oder C—O—Si-Bindung und  
c) ein in Wasser unlösliches, in wäßrig-alkalischen Lösungen lösliches oder zumindest quellbares Bindemittel

enthält.

Das erfundungsgemäße Gemisch ist dadurch gekennzeichnet, daß die bei Bestrahlung eine starke Säure bildende Verbindung (a) ein  $\alpha,\alpha$ -Bis-sulfonyl-diazomethan der allgemeinen Formel I



ist, worin R einen ggf. substituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Heteroarylrest bedeutet.

Erfundungsgemäß wird darüberhinaus ein strahlungsempfindliches Aufzeichnungsmaterial vorgeschlagen, das auf einem Träger als strahlungsempfindliche Schicht das oben beschriebene Gemisch enthält.

Das erfundungsgemäße strahlungsempfindliche Gemisch zeichnet sich durch eine hohe Empfindlichkeit über einen weiten Spektralbereich aus. Es zeigt eine hohe thermische Stabilität und schafft die Möglichkeit, auch feinste Strukturen einer Vorlage strukturgenaus wiederzugeben. Durch die Belichtung werden keine korrodierenden Photolyseprodukte gebildet, so daß das Gemisch auch auf empfindlichen Substratmaterialien Verwendung finden kann.

Für die Herstellung des strahlungsempfindlichen Gemisches können Verbindungen der allgemeinen Formel I verwendet werden, in denen R einen ggf. substituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, einen ggf. substituierten Arylrest oder einen ggf. substituierten Heteroarylrest darstellen.

Beispiele geeigneter Substituenten R in  $\alpha,\alpha$ -Bis-sulfonyl-diazomethanen der allgemeinen Formel I sind: Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Cyclohexyl-, Nonyl-, Decyl- oder Undecylgruppen, sowie deren Stellungsisomere, Aryl-, wie Benzol und Naphthalin, heteroaromatische Verbindungen mit O, N oder S als Heteroatom sowie deren Derivate, in denen ein oder mehrere Wasserstoffatome, beispielsweise durch Alkyl-, Alkoxy-, Alkoxyalkyl-, Aryl-, Aryloxy-, Arylalkoxy-, Halogen-, Cyano-, Nitro-, Carbonyl-, Carboxyl-, Amido- oder ähnliche Reste substituiert sind. Besonders bevorzugte Substituenten sind Alkyl-, Alkoxy-, Alkoxyalkyl-, Carbonyl-, Amido-, Nitro- oder Halogene, wobei Alkyl- bzw. Alkoxyreste insbesondere 1 bis 4 C-Atome enthalten. Sofern eine Mehrfachsubstitution der aromatischen Reste vorliegt, kommen als Substituenten vorwiegend Alkyl und Halogene in Frage. Insbesondere handelt es sich dann hierbei um zweifach substituierte Reste R. Sofern allerdings Fluor als Substituent des Restes R vorliegt, können auch mehr als zwei Fluoratome als Substituenten des Restes R vorkommen; letztere sind aber nicht bevorzugt. Ist R Heteroaryl, so umfaßt dieser maximal vorwiegend ein Heteroatom, auch dann, wenn R ein zweikerniger Rest bedeutet. Sofern N als Heteroatom gewählt ist, kann dieser maximal zweimal pro Kern auftreten.

Unter den Verbindungen der allgemeinen Formel I, die als Rest R = Alkyl aufweisen, sind solche bevorzugt, die 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten, unter denen, die als R = Aryl aufweisen, solche bei denen R ein ein- oder zweikerniger aromatischer Rest bedeutet.

Beispiele besonders geeigneter  $\alpha,\alpha$ -Bis-sulfonyl-diazomethane der allgemeinen Formel I sind:

- 5 Bis-(methylsulfonyl)-diazomethan
- 5 Bis-(ethylsulfonyl)-diazomethan
- 5 Bis-(propylsulfonyl)-diazomethan
- 5 Bis-(1-methylpropylsulfonyl)-diazomethan
- 5 Bis-(2-methylpropylsulfonyl)-diazomethan
- 10 Bis-(butylsulfonyl)-diazomethan
- 10 Bis-(1-methylbutylsulfonyl)-diazomethan
- 10 Bis-(2-methylbutylsulfonyl)-diazomethan
- 10 Bis-(3-methylbutylsulfonyl)-diazomethan
- 10 Bis-(allylsulfonyl)-diazomethan
- 10 Bis-(heptylsulfonyl)-diazomethan
- 15 15 Bis-(octylsulfonyl)-diazomethan
- 15 Bis-(nonylsulfonyl)-diazomethan
- 15 Bis-(decylsulfonyl)-diazomethan
- 15 Bis-(dodecylsulfonyl)-diazomethan
- 15 Bis-(trifluormethylsulfonyl)-diazomethan
- 20 Bis-(hexadecylsulfonyl)-diazomethan
- 20 Bis-(cyclohexylsulfonyl)-diazomethan
- 20 Bis-(2-oxapentylsulfonyl)-diazomethan
- 20 Bis-(benzylsulfonyl)-diazomethan
- 20 Bis-(2-chlorbenzylsulfonyl)-diazomethan
- 25 25 Bis-(4-chlorbenzylsulfonyl)-diazomethan
- 25 Bis-(4-methoxysulfonyl)-diazomethan
- 25 Bis-(phenylsulfonyl)-diazomethan
- 25 Bis-(2-methylphenylsulfonyl)-diazomethan
- 25 Bis-(3-methylphenylsulfonyl)-diazomethan
- 30 30 Bis-(4-methylphenylsulfonyl)-diazomethan
- 30 Bis-(4-ethylphenylsulfonyl)-diazomethan
- 30 Bis-(2,4-dimethylphenylsulfonyl)-diazomethan
- 30 Bis-(2,5-dimethylphenylsulfonyl)-diazomethan
- 35 35 Bis-(3,4-dimethylphenylsulfonyl)-diazomethan
- 35 Bis-(4-t-butylphenylsulfonyl)-diazomethan
- 35 Bis-(2-methoxyphenylsulfonyl)-diazomethan
- 35 Bis-(3-methoxyphenylsulfonyl)-diazomethan
- 35 Bis-(4-methoxyphenylsulfonyl)-diazomethan
- 40 40 Bis-(2-chlorphenylsulfonyl)-diazomethan
- 40 Bis-(3-chlorphenylsulfonyl)-diazomethan
- 40 Bis-(4-chlorphenylsulfonyl)-diazomethan
- 40 Bis-(2,5-chlorophenylsulfonyl)-diazomethan
- 40 Bis-(2,6-chlorophenylsulfonyl)-diazomethan
- 45 45 Bis-(3,4-chlorophenylsulfonyl)-diazomethan
- 45 Bis-(2-bromphenylsulfonyl)-diazomethan
- 45 Bis-(3-bromphenylsulfonyl)-diazomethan
- 45 Bis-(4-bromphenylsulfonyl)-diazomethan
- 45 Bis-(4-fluorophenylsulfonyl)-diazomethan
- 45 Bis-(2,4-disfluorophenylsulfonyl)-diazomethan
- 50 50 Bis-(pentafluorophenylsulfonyl)-diazomethan
- 50 Bis-(4-nitrophenylsulfonyl)-diazomethan
- 50 Bis-(4-acetamidophenylsulfonyl)-diazomethan
- 50 Bis-(4-acetoxymethylsulfonyl)-diazomethan
- 50 Bis-(2-naphthalinsulfonyl)-diazomethan
- 55 55 Bis-(furfursulfonyl)-diazomethan
- 55 Bis-(imidazolylsulfonyl)-diazomethan
- 55 Bis-(2-methylimidazolylsulfonyl)-diazomethan
- 55 Bis-(benzimidazol-2-sulfonyl)-diazomethan
- 55 Bis-(benzoxazol-2-sulfonyl)-diazomethan
- 60 60 Bis-(benzothiazol-2-sulfonyl)-diazomethan

Die oben aufgeführten Verbindungen haben Absorptionsmaxima im Bereich zwischen 220 bis 270 nm und sind daher für eine Bestrahlung mit energiereicher UV-Strahlung sehr gut geeignet.

Von den obengenannten Verbindungen der allgemeinen Formel I, in denen R einen substituierten Arylrest darstellt, sind folgende Verbindungen besonders bevor-

zugt:

Bis-(2-methylphenylsulfonyl)-diazomethan  
 Bis-(3-methylphenylsulfonyl)-diazomethan  
 Bis-(4-methylphenylsulfonyl)-diazomethan  
 Bis-(4-ethylphenylsulfonyl)-diazomethan  
 Bis-(2,4-dimethylphenylsulfonyl)-diazomethan  
 Bis-(3,4-dimethylphenylsulfonyl)-diazomethan  
 Bis-(4-t-butylphenylsulfonyl)-diazomethan  
 Bis-(4-methoxyphenylsulfonyl)-diazomethan  
 Bis-(2-chlorophenylsulfonyl)-diazomethan  
 Bis-(3-chlorophenylsulfonyl)-diazomethan  
 Bis-(4-chlorophenylsulfonyl)-diazomethan  
 Bis-(2,5-dichlorophenylsulfonyl)-diazomethan  
 Bis-(2,6-dichlorophenylsulfonyl)-diazomethan  
 Bis-(3,4-dichlorophenylsulfonyl)-diazomethan  
 Bis-(3-bromophenylsulfonyl)-diazomethan  
 Bis-(4-bromophenylsulfonyl)-diazomethan  
 Bis-(4-fluorophenylsulfonyl)-diazomethan  
 Bis-(2,4-difluorophenylsulfonyl)-diazomethan  
 Bis-(4-nitrophenylsulfonyl)-diazomethan  
 Bis-(4-acetoxyphenylsulfonyl)-diazomethan

Diese Verbindungen sind deshalb besonders geeignet, weil sie einerseits eine hohe Photolysereaktivität aufweisen, andererseits aber eine ausreichende thermische Stabilität besitzen.

Die Herstellung der erfundungsgemäß eingesetzten  $\alpha,\alpha$ -Bis-arylsulfonyl-diazomethanderivate ist an sich bekannt. Ihre Herstellung wurde beispielsweise von F. Klages et al., Chem. Ber., 97, 735 (1964) beschrieben.

Darüberhinaus wurde ihre Verwendung als Lösungsinhibitoren für positiv arbeitende Materialien, insbesondere für Druckplatten, in der Vergangenheit von A. Potot et al., J. Photogr. Sci., 19, 88 (1971), untersucht; ihre praktische Eignung in Photoresistsformulierungen wurde aber wegen unzureichender Lichtempfindlichkeit ausgeschlossen.

Es war daher besonders überraschend, daß die erfundungsgemäß eingesetzten Verbindungen der allgemeinen Formel I bei ihrer Photolyse ausreichende Mengen von ausreichend starken Säuren bilden, die die Herstellung des erfundungsgemäßen, hochempfindlichen positiv arbeitenden strahlungsempfindlichen Gemisches erlauben. Wenngleich keine genauen Vorstellungen über das Ausmaß und die Art der gebildeten Säuren besteht, so ist doch davon auszugehen, daß sich insbesondere Sulfon- oder Sulfinsäuren durch die Photolyse bilden, die in der Lage sind, die labile Bindung der Verbindungen des Typs (b) zu spalten.

Gegenüber den bisher verwendeten photolytisch erzeugten Säuren, wie beispielsweise Chlorwasserstoffsäure, zeigen diese Säuren infolge ihres hohen Molekulargewichts eine viel geringere Diffusionsneigung bzw. Beweglichkeit im erfundungsgemäßen strahlungsempfindlichen Gemisch, so daß es einerseits überraschend war, daß eine höchsten Ansprüchen genügende Bildifferenzierung erreicht werden konnte, und andererseits aber umso überraschender, daß der Kontrast und damit das Auflösungsvermögen des strahlungsempfindlichen Gemischs bei vergleichbarer Empfindlichkeit noch gesteigert wurde. Weiterhin war es überraschend, daß die  $\alpha,\alpha$ -Bis-sulfonyl-diazomethane der allgemeinen Formel I auch durch energiereiche, kurzwellige Strahlung aktivierbar sind, und damit beispielsweise die Herstellung eines hochempfindlichen Photoresists für energiereiche UV-2-Strahlung (248 nm) möglich ist. Insbesondere war es aber unerwartet, daß sogar noch im Bereich der klas-

sischen optischen Lithographie (436 nm) eine ausreichende spektrale Empfindlichkeit vorhanden ist.

Als aktinische Strahlung soll in diesem Zusammenhang jede Strahlung verstanden werden, deren Energie mindestens der des kurzweligen sichtbaren Lichts entspricht. Geeignet ist dabei insbesondere UV-Strahlung im Bereich von 190 bis 450 nm, bevorzugt von 200 bis 400 nm, besonders bevorzugt von 200 bis 300 nm, aber auch Elektronen- oder Röntgenstrahlung.

10 Die Herstellung der erfundungsgemäß eingesetzten z. T. neuen  $\alpha,\alpha$ -Bis-arylsulfonyl-diazomethane wird anhand des bevorzugten  $\text{Bis}-(4-t\text{-butylphenylsulfonyl})\text{-diazomethan}$  verdeutlicht (GT = Gewichtsteile):

37,3 GT 4-t-Butylthiophenol werden in 100 GT Natriumhydroxid versetzt und bis zur Bildung einer klaren Lösung bei Raumtemperatur gerührt. Zu der Thiophenollösung werden 18,2 GT Dichlormethan zugefügt. Das Gemisch wird 8 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Das entstandene Formaldehyd-bis-(4-t-butylphenylmercaptal) wird in Ether aufgenommen und mit 2 x 200 ml Wasser gewaschen. Anschließend wird über Magnesiumsulfat getrocknet und der Ether abgezogen. Es verbleiben 36 GT eines farblosen Öls.

20 GT dieses Öls werden in 40 ml Eisessig gelöst und 25 in eine auf 90°C vorgewärmte Mischung aus 200 GT Eisessig und 60 GT Wasserstoffperoxid eingetropft, wobei die Tropfgeschwindigkeit so geregelt wird, daß die Temperatur unterhalb 100°C bleibt. Nach Beendigung der anfangs stark exothermen Reaktion wird weitere 30 2 Stunden auf 100°C erwärmt, abgekühlt und in Wasser gegossen. Dabei fallen 16 GT von  $\text{Bis}-(4-t\text{-butylphenylsulfonyl})\text{-methan}$  an. Das Produkt wird aus Ethanol umkristallisiert und fällt mit einem Schmelzpunkt von 150 bis 152°C an.

35 10 GT des vorstehend erhaltenen Produkts werden zusammen mit 4,8 GT Tosylazid in 90 GT Acetonitril gelöst und auf 0°C gekühlt. Zu dieser Mischung werden 2,5 GT Triethylamin derart zugetropft, daß die Temperatur unterhalb von 10°C bleibt. Die Mischung wird

40 4 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt und anschließend vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird in Methylenechlorid aufgenommen und zweimal mit 100 GT 5% wässriger Natriumhydroxyd-Lösung extrahiert, neutral gewaschen und getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels verbleibt ein Öl, das über eine Kieselgelsäule mit Methylenechlorid als Lösungsmittel filtriert wird. Erneutes Einengen der Lösung ergibt einen Feststoff mit einem Zersetzungspunkt von 153 bis 155°C, der sich als analysenreines  $\text{Bis}-(4-t\text{-butylphenylsulfonyl})\text{-diazomethan}$  erweist.

50 Die Analyse dieser Verbindung ergab folgende Werte:

ber.: C 58,04%; H 6,03%; N 6,45%; S 14,75%;  
 gef.: C 57,9%; H 6,1%; N 6,5%; S 14,4%;

1H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,4 ppm (s, 18 H), 7,4 bis 8,2 ppm (q, 8 H)

60  $\lambda_{\text{max}} (\text{CHCl}_3) = 238, 248 \text{ nm}$ .

Auf analoge Weise lassen sich die anderen, oben genannten Verbindungen der allgemeinen Formel I herstellen.

65 Die im erfundungsgemäßen strahlungsempfindlichen Gemisch enthaltenen photolytischen Säurespender können allein oder in Kombination mit anderen Säurespendern der genannten Klasse Verwendung finden. Es

sind aber auch Kombinationen mit anderen photolytischen Säurespendern möglich, wozu sich insbesondere die in der gleichzeitig eingereichten Anmeldung P beschriebenen  $\alpha$ -Sulfonyl- $\alpha$ -carbonyl-diazo-methane eignen.

Darüberhinaus lassen sich die erfindungsgemäßen Säurespender der allgemeinen Formel I auch mit Onium-Salzen, wie Diazonium-, Phosphonium-, Sulfonium- und Jodonium-Salzen von nicht nukleophilen Säuren, z. B. von  $\text{HSbF}_6$ ,  $\text{HASF}_6$  oder  $\text{HPF}_6$  (J. V. Crivello, Polym. Eng. Sci. 23, 953 (1983)), Halogenverbindungen (EP-A 02 32 972, DE-A 15 72 089, DE-A 18 17 540, DE-A 19 49 010, US-A 39 12 606, DE-A 23 17 846), insbesondere Trichlormethyltriazinderivaten (US-A 35 15 552, US-A 35 36 489, US-A 37 79 778, DE-A 27 18 259, DE-A 33 37 024, DE-A 33 33 450, DE-A 23 06 248, DE-A 22 43 621, DE-A 12 98 414) oder Trichlormethyloxadiazolderivaten (DE-A 30 21 599, DE-A 30 21 590, DE-A 28 51 472, DE-A 29 49 396, EP-A 1 35 348, EP-A 01 35 863), o-Chinondiazidsulfochloriden oder Organometall-Organohalogen-Kombinationen kombinieren. Derartige Kombinationen sind aber insgesamt nicht bevorzugt, da in solchen strahlungsempfindlichen Gemischen die eingangs erwähnten Nachteile wieder auftreten.

Der Gehalt an Säurespender der allgemeinen Formel I im erfindungsgemäßen Gemisch liegt im allgemeinen zwischen 0,5 bis 25 Gew.-%, bevorzugt bei 1 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Schicht.

Als säurespaltbares Material in dem erfindungsgemäßen strahlungsempfindlichen Gemisch haben sich vor allem folgende Verbindungsklassen bewährt:

- a) solche mit mindestens einer Orthocarbonsäureester- und bzw. oder Carbonsäureamidacetalgruppierung, wobei die Verbindungen auch polymeren Charakter haben und die genannten Gruppierungen als verknüpfende Elemente in der Hauptkette oder als seitenständige Substituenten auftreten können,
- b) Oligomer- oder Polymerverbindungen mit wiederkehrenden Acetal- und/oder Ketalgruppierungen in der Hauptkette,
- c) Verbindungen mit mindestens einer Enolether- oder N-Acyliminocarbonatgruppierung,
- d) cyclische Acetale oder Ketale von  $\beta$ -Ketoestern oder -amiden,
- e) Verbindungen mit Silylethergruppierungen,
- f) Verbindungen mit Silyl-enolethergruppierungen,
- g) Monoacetale bzw. Monoketale, deren Aldehyd- bzw. Ketonkomponente eine Löslichkeit im Entwickler zwischen 0,1 und 100 g/l aufweisen,
- h) Ether auf der Basis tertiärer Alkohole und
- i) Carbonsäureester und Carbonate tertiärer, allylischer oder benzylischer Alkohole.

Durch Säure spaltbare Verbindungen des Typs (a) als Komponenten strahlungsempfindlicher Gemische sind in der EP-A 00 22 571 und der DE-A 26 10 842 ausführlich beschrieben. Gemische, die Verbindungen des Typs (b) enthalten, sind in den DE-C 23 06 248 und 27 18 254 dargestellt. Verbindungen des Typs (c) werden in den EP-A 00 06 626 und 00 06 627 beschrieben. Verbindungen des Typs (d) werden in der EP-A 02 02 196 und Verbindungen, die dem Typ (e) zuzurechnen sind, in den DE-A 35 44 165 und 36 01 264 vorgestellt. Verbindungen des Typs (f) findet man in den DE-A 37 30 785 und 37 30 783,

während Verbindungen vom Typ (g) in der DE-A 37 30 787 behandelt werden. Verbindungen vom Typ (h) werden z. B. in der US-A 46 03 101 beschrieben und Verbindungen vom Typ (i) z. B. in der US-A 44 91 628 sowie von J. M Fréchet et al., J. Imaging Sci. 30, 59–64 (1986).

Es können auch Mischungen der genannten säurespaltbaren Materialien eingesetzt werden. Bevorzugt ist allerdings ein säurespaltbares Material, das einem der obengenannten Typen zuzuordnen ist, und darunter besonders diejenigen, die eine durch Säure spaltbare C–O–C-Bindung aufweisen. Besonders bevorzugt sind diejenigen Materialien, die den Typen (a), (b), (g) und (i) angehören. Unter Typ (b) sind besonders die polymeren Acetale hervorzuheben; von den säurespaltbaren Materialien des Typs (g) insbesondere diejenigen, deren Aldehyd- bzw. Ketonkomponente einen Siedepunkt von größer als 150°C, vorzugsweise größer als 200°C, aufweist.

Der Gehalt an säurespaltbarem Material in dem erfindungsgemäßen strahlungsempfindlichen Gemisch sollte bei 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise bei 5 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Schicht, liegen.

Das erfindungsgemäße strahlungsempfindliche Gemisch enthält ferner mindestens ein polymeres, in Wasser unlösliches, in wäßrigen alkalischen Lösungen aber lösliches, zumindest aber quellbares Bindemittel. Das Bindemittel zeichnet sich im besonderen dadurch aus, daß es die Bestandteile des erfindungsgemäßen strahlungsempfindlichen Gemisches gut löst und insbesondere im Wellenlängenbereich von 190 bis 300 nm eine möglichst geringe Eigenabsorption, d. h. eine hohe Transparenz, aufweist. Hierunter fallen insbesondere nicht diejenigen Bindemittel auf der Basis von Novolak-Kondensationsharzen, die in der Regel in Kombination von Naphthochinondiaziden als photoaktive Komponenten eingesetzt worden sind. Zwar lassen Novolak-Kondensationsharze nach bildmäßiger Belichtung in den nicht belichteten Bereichen eine Erniedrigung der Löslichkeit gegenüber wäßrig-alkalischen Entwicklern erkennen, doch ist ihre Eigenabsorption in dem für die Belichtung gewünschten Wellenlängenbereich unerwünscht hoch.

Die genannten Novolak-Kondensationsharze können aber in Mischung mit anderen als Bindemittel geeigneten Harzen mit höherer Transparenz eingesetzt werden. Die Mischungsverhältnisse richten sich dabei vorwiegend nach der Art des mit dem Novolakharz zu mischenden Bindemittels. Insbesondere spielen dessen Grad an Eigenabsorption im genannten Wellenlängenbereich, aber auch die Mischbarkeit mit den anderen Bestandteilen des strahlungsempfindlichen Gemisches eine entscheidende Rolle. Im allgemeinen kann aber das Bindemittel des erfindungsgemäßen strahlungsempfindlichen Gemisches bis zu 30 Gew.-%, insbesondere bis zu 20 Gew.-%, eines Novolak-Kondensationsharzes enthalten.

Als Bindemittel geeignet sind Homo- oder Copolymeren des p-Hydroxystyrols sowie seiner Alkylderivate, z. B. des 3-Methylhydroxystyrols, sowie Homo- oder Copolymeren anderer Polyvinylphenole, z. B. des 3-Hydroxystyrols oder die Ester oder Amide von Acrylsäure mit phenolischen Gruppen aufweisenden Aromaten. Als Comonomere im Copolymeren können polymerisierbare Verbindungen wie Styrol, Methacrylsäuremethacrylat, Acrylsäuremethacrylat oder ähnliche eingesetzt werden.

Gemische mit erhöhter Plasmabeständigkeit werden dann erhalten, wenn zur Herstellung von Copolymeren des obigen Typs Silizium enthaltende Vinylmonomere, z. B. Vinyltrimethylsilan, verwendet werden. Die Transparenz dieser Bindemittel ist im interessierenden Bereich im allgemeinen höher, so daß eine verbesserte Strukturierung möglich ist.

Mit gleichem Erfolg lassen sich auch Homo- oder Copolymeren des Maleinimids verwenden. Auch diese Bindemittel zeigen hohe Transparenz im beschriebenen Wellenlängenbereich. Als Comonomere werden auch hier bevorzugt Styrol, substituierte Styrole, Vinylether, Vinylester, Vinylsilylverbindungen oder (Meth)-acrylsäureester eingesetzt.

Schließlich sind darüber hinaus auch Copolymeren des Styrols mit Comonomeren verwendbar, die in wäßrig alkalischen Lösungen eine Löslichkeitserhöhung bewirken. Hierunter zählen beispielsweise Maleinsäureanhydrid, Maleinsäurehalbester oder dergleichen.

Die genannten Bindemittel können in Mischungen auftreten, sofern sie mischbar sind und die optischen Qualitäten des strahlungsempfindlichen Gemisches nicht verschlechtern. Bevorzugt sind jedoch Bindemittel, enthaltend einen Typus der oben genannten Arten.

Die Menge des Bindemittels beträgt im allgemeinen 1 bis 90 Gew.-%, insbesondere 5 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der strahlungsempfindlichen Mischung.

Ferner können den erfundsgemäßen strahlungsempfindlichen Gemischen ggf. Farbstoffe, Pigmente, Weichmacher, Netzmittel und Verlaufmittel, aber auch Polyglykole, Celluloseether, z. B. Ethylcellulose, zur Verbesserung spezieller Erfordernisse, wie Flexibilität, Haftung und Glanz, zugesetzt werden.

Vorzugsweise wird das erfundungsgemäße strahlungsempfindliche Gemisch in Lösungsmitteln (z. B. Ethylenglykol, Glykolether, Glykolmonomethylether, Glykoldimethylether, Glykolmonoethylether oder Propylenglykolmonoalkylether, insbesondere Propylenglykommethylether, aliphatische Ester (z. B. Ethylacetat, Hydroxyethylacetat, Alkoxyethylacetat, n-Butylacetat, Propylenglykolmonoalkyletheracetat, insbesondere Propylenglykolmethyletheracetat oder Amylacetat, Ether (z. B. Dioxan), Ketone (z. B. Methylethylketon, Methylisobutylketon, Cyclopentanon und Cyclohexanon), Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Hexamethylphosphorsäureamid, N-Methylpyrrolidon, Butyrolacton, Tetrahydrofuran und Mischungen derselben) gelöst. Besonders bevorzugt werden Glykolether, aliphatische Ester sowie Ketone.

Letztlich hängt die Wahl der Lösemittel von dem angewandten Beschichtungsverfahren, der gewünschten Schichtstärke und den Trocknungsbedingungen ab. Ebenso müssen die Lösemittel chemisch neutral sein, d. h. sie dürfen nicht mit den übrigen Schichtkomponenten irreversibel reagieren.

Die mit den Bestandteilen des strahlungsempfindlichen Gemisches entstehenden Lösungen haben in der Regel einen Feststoffgehalt von 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise bis 50 Gew.-%.

Erfundungsgemäß wird ferner ein strahlungsempfindliches Aufzeichnungsmaterial beansprucht, das im wesentlichen aus einem Substrat und dem darauf aufgetragenen strahlungsempfindlichen Gemisch besteht.

Als Substrate kommen alle Materialien in Frage, aus denen Kondensatoren, Halbleiter, mehrlagige gedruckte Schaltungen oder integrierte Schaltkreise bestehen bzw. hergestellt werden können. Insbesondere sind

Oberflächen aus thermisch oxidiertem und/oder mit Aluminium beschichtetem Siliciummaterial zu nennen, die ggf. auch dotiert sein können, einschließlich aller anderen in der Halbleitertechnologie üblichen Substrate, wie beispielsweise Siliciumnitrid, Galliumarsenid und Indiumphosphid. Weiterhin kommen die aus der Flüssigkristalldisplay-Herstellung bekannten Substrate in Frage, wie z. B. Glas und Indium-Zinnoxid, ferner Metallplatten und -folien – beispielsweise aus Aluminium, Kupfer, Zink-, Bimetall- und Trimetallfolien, aber auch elektrisch nicht leitende Folien, die mit Metallen bedampft sind, ggf. mit Aluminium beschichtete SiO<sub>2</sub>-Materialien und Papier.

Diese Substrate können einer Temperaturvorbehandlung unterzogen werden, oberflächlich aufgeraut, angeätzt oder zur Verbesserung erwünschter Eigenschaften, z. B. der Erhöhung der Hydrophile, mit Chemikalien behandelt sein.

In einer besonderen Ausführungsform kann das strahlungsempfindliche Gemisch zur besseren Haftung in dem Resist oder zwischen dem Resist und dem Substrat einen Haftvermittler enthalten. Bei Silicium- bzw. Siliciumdioxid-Substraten kommen hierfür Haftvermittler vom Aminosilan-Typ, wie z. B. 3-Aminopropyltriethoxysilan oder Hexamethyl-disilazan, in Frage.

- 10 Beispiele für Träger, die zur Herstellung von photomechanischen Aufzeichnungsschichten, wie Druckformen für den Hochdruck, Flachdruck und Siebdruck sowie von Reliefkopien, Verwendung finden können, sind
- 30 Aluminiumplatten, ggf. anodisch oxidiert, gekörnt und/oder silikatisiert, Zinkplatten und Stahlplatten, die ggf. verchromt wurden, sowie Kunststofffolien oder Papier.

Das erfundungsgemäße Aufzeichnungsmaterial wird bildmäßig belichtet. Quellen aktinischer Strahlung sind: 35 Metallhalogenidlampen, Kohlebogenlampen, Xenonlampen und Quecksilberdampflampen. Ebenso kann eine Belichtung mit energiereicher Strahlung wie Laser-, Elektronen- oder Röntgenstrahlung erfolgen. Besonders bevorzugt sind jedoch Lampen, die Licht einer 40 Wellenlänge von 190 bis 260 nm ausstrahlen können, d. h. insbesondere Xenon- oder/und Quecksilberdampflampen. Darüber hinaus lassen sich auch Laserlichtquellen verwenden, z. B. Excimerlaser, insbesondere KrF- oder ArF-Laser, die bei 249 bzw. 193 nm emittieren. Die 45 Strahlungsquellen müssen in den genannten Wellenlängenbereichen eine ausreichende Emission aufweisen.

Die Schichtstärke variiert in Abhängigkeit von ihrem Einsatzgebiet. Sie beträgt zwischen 0,1 und 100  $\mu\text{m}$ , insbesondere zwischen 1 und 10  $\mu\text{m}$ .

50 Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung eines strahlungsempfindlichen Aufzeichnungsmaterials. Das Auftragen des strahlungsempfindlichen Gemisches auf das Substrat kann durch Aufsprühen, Fließbeschichten, Walzen, Schleuder- und  
55 Tauchbeschichten erfolgen. Danach wird das Lösungsmittel durch Verdampfen entfernt, so daß auf der Oberfläche des Substrats die strahlungsempfindliche Schicht zurückbleibt. Die Entfernung des Lösungsmittels kann ggf. durch Erhitzen der Schicht auf Temperaturen bis zu  
60 150°C gefördert werden. Das Gemisch kann aber auch zunächst auf obengenannte Weise auf einen Zwischenträger aufgetragen werden, von dem aus es unter Druck und erhöhter Temperatur auf das endgültige Trägermaterial übertragen wird. Als Zwischenträger können  
65 grundsätzlich alle auch als Trägermaterialien ausgewiesene Materialien Anwendung finden. Anschließend wird die Schicht bildmäßig bestrahlt. Danach wird in der strahlungsempfindlichen Schicht durch Entwicklung ein

Bildmuster freigelegt, indem die Schicht mit einer Entwicklerlösung behandelt wird, die die bestrahlten Bereiche des Materials löst bzw. entfernt.

Als Entwickler werden Lösungen von Reagenzien wie z. B. Silikaten, Metasilikaten, Hydroxiden, Hydrogen- bzw. Dihydrogenphosphaten, Carbonaten bzw. Hydrogencarbonaten, von Alkali und/oder Erdalkali, insbesondere von Ammoniumionen, aber auch Ammoniak und dergleichen verwendet. Metallionenfreie Entwickler werden in der US-A 47 29 941, der EP-A 00 62 733, der US-A 46 28 023, der US-A 41 41 733, der EP-A 00 97 282 und der EP-A 00 23 758 beschrieben. Der Gehalt dieser Substanzen in der Entwicklerlösung beträgt im allgemeinen 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Entwicklerlösung. Metallionenfreie Entwickler werden insbesondere verwendet. Den Entwicklern können ggf. geringere Mengen eines Netzmittels zugesetzt sein, um die Ablösung der belichteten Stellen im Entwickler zu erleichtern.

Die entwickelten Resiststrukturen werden ggf. nachgehärtet. Dies geschieht im allgemeinen dadurch, daß man die Resiststruktur auf einer hot-plate bis zu einer Temperatur unter der Fließtemperatur erhitzt und anschließend mit UV-Licht einer Xenon-Quecksilber-Dampflampe (Bereich von 200 bis 250 nm) ganzflächig belichtet. Durch diese Nachhärtung werden die Resiststrukturen vernetzt, so daß die Strukturen eine Fließbeständigkeit im allgemeinen bis zu Temperaturen von über 200°C aufweisen. Die Nachhärtung kann auch ohne Temperaturerhöhung unter Einstrahlung von energiereichem UV-Licht erfolgen.

Bevorzugte Anwendung findet das erfindungsgemäße strahlungsempfindliche Gemisch in lithographischen Prozessen zur Herstellung integrierter Schaltungen oder von diskreten elektrischen Bausteinen. Das aus dem Gemisch hergestellte Aufzeichnungsmaterial dient dabei als Maske für die folgenden Prozeßschritte. Hierunter zählen z. B. das Ätzen des Schichtträgers, die Implation von Ionen in den Schichtträger oder die Abscheidung von Metallen oder anderen Materialien auf den Schichtträger.

Die nachstehend beschriebenen Beispiele stellen lediglich eine Auswahl der Erfindung dar. Diese soll daher nicht auf die Beispiele begrenzt sein.

Die Beispiele 1 bis 8 belegen die Eignung des erfindungsgemäßen Gemisches für Aufzeichnungsmaterialien in der Mikrolithographie unter Verwendung von Strahlung unterschiedlichster Energie. Anhand der Vergleichsbeispiele 9 und 10 wird die Überlegenheit der erfindungsgemäßen Gemische gegenüber dem Stand der Technik belegt. Die Beispiele 11 und 12 dokumentieren die Anwendbarkeit des Gemisches in Makroapplikationen, z. B. Flachdruckplatten.

#### Beispiel 1

Es wurde eine Beschichtungslösung hergestellt aus

7,5 GT eines Kresol-Formaldehyd-Novolaks mit einem Erweichungsbereich von 105 bis 120°C, 2,0 GT p-Methoxybenzaldehyd-bis(phenoxyethyl)-acetal, hergestellt analog dem Herstellungsbeispiel 1 der DE-A 37 30 787, und 0,7 GT Bis-(4-chlorphenylsulfonyl)-diazomethan in 42 GT Propylenglykolmonomethyletheracetat.

Die Lösung wurde durch einen Filter mit einem Po-

rendurchmesser von 0,2 µm filtriert und auf einen mit einem Haftvermittler (Hexamethyldisilazan) behandelten Wafer bei 3000 Umdrehungen aufgeschleudert. Nach der Trocknung auf 100°C für 1 min auf der Hot Plate wurde eine Schichtdicke von 1,04 µm erhalten.

Das Aufzeichnungsmaterial wurde bildmäßig unter einer Vorlage mit der UV-Strahlung einer Xenon-Quecksilberdampflampe bei 365 nm mit einer Energie von 124 mJ/cm<sup>2</sup> belichtet.

Entwickelt wurde das Aufzeichnungsmaterial mit einem 0,3 n alkalischen Entwickler folgender Zusammensetzung:

5,5 GT Natriummetasilikat x 9 H<sub>2</sub>O, 3,4 GT Trinatriumphosphat x 12 H<sub>2</sub>O, 0,3 GT Natriumdihydrogenphosphat und 91 GT vollentsalztes Wasser.

Nach einer Entwicklungsdauer von 60 s erhielt man ein fehlerfreies Abbild der Maske mit steilen Resistflanken, wobei auch Strukturen < 1 µm detailgetreu aufgelöst waren. Eine Untersuchung der Flanken der Resistprofile mittels Rasterelektronenmikroskopie belegte, daß diese praktisch senkrecht zur Substratoberfläche ausgerichtet waren.

#### Beispiel 2

Es wurde eine Beschichtungslösung hergestellt aus

30 7,5 GT eines Copolymeren aus Styrol/p-Hydroxystyrol (20/80) mit einem mittleren Molekulargewicht von 32 000, 2,0 GT 3,4-Dimethoxybenzaldehyd-bis(phenoxyethyl)-acetal, hergestellt analog dem Herstellungsbeispiel 1 der DE-A 37 30 787 und 0,7 GT Bis-(4-bromphenylsulfonyl)-diazomethan in 42 GT Propylenglykolmonomethyletheracetat.

40 Die Lösung wurde durch einen Filter mit einem Po- rendurchmesser von 0,2 µm filtriert und auf einen mit einem Haftvermittler (Hexamethyldisilazan) behandelten Wafer bei 3000 Umdrehungen aufgeschleudert. Nach der Trocknung auf 100°C für 1 min auf der Hot Plate wurde eine Schichtdicke von 1,18 µm erhalten.

Das Aufzeichnungsmaterial wurde bildmäßig unter einer Vorlage mit der UV-Strahlung einer Xenon-Quecksilberdampflampe bei 260 nm mit einer Energie von 103 mJ/cm<sup>2</sup> belichtet und anschließend mit dem in Beispiel 1 beschriebenen Entwickler verarbeitet.

Nach einer Entwicklungsdauer von 60 s erhielt man ein fehlerfreies Abbild der Maske mit hoher Flankenstabilität, wobei auch hier Strukturen < 1 µm detailgetreu aufgelöst waren.

#### Beispiel 3

Ein entsprechend Beispiel 2 hergestellter Wafer wurde unter einer Vorlage mit UV-Licht eines KrF-Excimer-Lasers mit einer Wellenlänge von 248 nm mit einer Energie von 92 mJ/cm<sup>2</sup> bestrahlt. Nach der Entwicklung wurde ähnlich wie in Beispiel 2 ein originalgetreues Abbild der Vorlage erhalten, in dem auch Strukturen im Submikronbereich detailgetreu wiedergegeben wurden.

#### Beispiel 4

Der Versuch von Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch

wurde UV-Licht einer Wellenlänge von 436 nm verwendet. Um ein kantenscharfes Abbild der Vorlage zu erhalten mußte eine Belichtungsenergie von 280 mJ/cm<sup>2</sup> eingesetzt werden.

## Beispiel 5

Es wurde eine Beschichtungslösung hergestellt aus

7,5 GT eines 1 : 1 Copolymeren aus Styrol und Maleimid mit einem Erweichungsbereich von 165 bis 180°C, 2,0 GT Benzaldehyd-bis(phenoxyethyl)acetal, hergestellt analog dem Herstellungsbeispiel 1 der DE-A 37 30 787, und 0,7 GT Bis-(phenylsulfonyl)-diazomethan in 42 GT Propylenglykolmonoethyletheracetat.

Die Lösung wurde durch einen Filter mit einem Poren durchmesser von 0,2 µm filtriert und auf einen mit einem Haftvermittler (Hexamethyldisilazan) behandelten Wafer bei 3500 Umdrehungen aufgeschleudert. Nach der Trocknung auf 100°C für 1 min auf der Hot Plate wurde eine Schichtdicke von 1,08 µm erhalten.

Das Aufzeichnungsmaterial wurde bildmäßig unter einer Vorlage mit der UV-Strahlung einer Xenon-Quecksilberdampflampe bei 260 nm mit einer Energie von 88 mJ/cm<sup>2</sup> belichtet.

Entwickelt wurde das Aufzeichnungsmaterial mit einer 0,02 n wäßrigen Lösung von Tetramethylammoniumhydroxyd, wobei die belichteten Bereiche innerhalb von 60 s rückstandsfrei abgelöst wurden.

Ein weiteres Mal wurde ein fehlerfreies Abbild der Maske mit zufriedenstellend steilen Resistflanken erhalten. Der Dunkelbetrag war < 20 nm; auch Strukturen < 1 µm waren detailgetreu aufgelöst.

## Beispiel 6

Es wurde eine Beschichtungslösung hergestellt aus

7,5 GT eines 1 : 1 Copolymeren aus Styrol und Maleimid mit einem Erweichungsbereich von 165 bis 180°C, 2,0 GT 3,4-Methylendioxybenzaldehyd-bis(phenoxyethyl)acetal, 0,8 GT Bis-(t-butylphenylsulfonyl)-diazomethan in 42 GT Propylenglykolmonoethyletheracetat.

Die Lösung wurde durch einen Filter mit einem Poren durchmesser von 0,2 µm filtriert und auf einen mit einem Haftvermittler (Hexamethyldisilazan) behandelten Wafer bei 3500 Umdrehungen aufgeschleudert.

Nach der Trocknung auf 100°C für 1 min auf der Hot Plate wurde eine Schichtdicke von 1,06 µm erhalten.

Das Aufzeichnungsmaterial wurde bildmäßig unter einer Vorlage mit der UV-Strahlung einer Xenon-Quecksilberdampflampe bei 260 nm mit einer Energie von 92 mJ/cm<sup>2</sup> belichtet.

Entwickelt wurde das Aufzeichnungsmaterial mit einer 0,02 n wäßrigen Lösung von Tetramethylammoniumhydroxyd, wobei die belichteten Bereiche innerhalb von 60 s rückstandsfrei abgelöst wurden und ein detailgetreues Abbild der Vorlage erhältlich war. Die Kantensteilheit des Bildes betrug mehr als 85°.

## Beispiel 7

Es wurde eine Beschichtungslösung hergestellt aus

7,5 GT des in Beispiel 2 beschriebenen Copolymeren, 2,0 GT eines Polyorthoesters, hergestellt durch Kondensation, von 1 mol 7,7-Bishydroxymethylnonanol mit 1 mol Orthoameisensäuremethylester, 5 0,8 GT Bis-(t-butylphenylsulfonyl)-diazomethan in 42 GT Propylenglykolmonoethyletheracetat.

Die Lösung wurde durch einen Filter mit einem Poren durchmesser von 0,2 µm filtriert und auf einen mit einem Haftvermittler (Hexamethyldisilazan) behandelten Wafer bei 3500 Umdrehungen aufgeschleudert. Nach der Trocknung auf 100°C für 1 min auf der Hot Plate wurde eine Schichtdicke von 0,98 µm erhalten.

Das Aufzeichnungsmaterial wurde bildmäßig unter einer Vorlage mit der UV-Strahlung einer Xenon-Quecksilberdampflampe bei 260 nm mit einer Energie von 78 mJ/cm<sup>2</sup> belichtet.

Entwickelt wurde das Aufzeichnungsmaterial mit einer 0,27 n wäßrigen Lösung von Tetramethylammoniumhydroxyd, wobei die belichteten Bereiche innerhalb von 60 s rückstandsfrei abgelöst wurden und ein detailgetreues Abbild der Vorlage erhältlich war. Linien und Spalten bis herab zu 0,7 µm wurden maskengetreu wiedergegeben.

## Beispiel 8

Das Aufzeichnungsmaterial aus Beispiel 7 wurde mit Synchrotronstrahlung (BESSY, Berlin 754 MeV) durch eine Gold-auf-Silizium-Maske mit einer Dosis von 160 mJ/cm<sup>2</sup> bestrahlt. Den experimentellen Aufbau findet man bei A. Heuberger, Microelectr. Eng. 3, 535 (1985). Nach Entwicklung mit dem in Beispiel 7 beschriebenen Entwickler und einer Entwicklungsdauer von 70 s erhielt man ein fehlerfreies Bild der Maske bis herab zu Strukturen < 0,6 µm. Die Resistflanken waren praktisch senkrecht zur planaren Substratoberfläche.

## Beispiele 9 und 10 (Vergleichsbeispiele)

40 Die Resistformulierung des Beispiels 7 wurde derart abgeändert, daß die dort verwendete säurebildende Verbindung durch die gleiche Menge von

45 Triphenylsulfonium-hexafluorophosphat (Beispiel 9) oder 2-Nitrobenzyltosylat (Beispiel 10)

ersetzt wurde. Nach einer Belichtung mit Strahlung einer Wellenlänge von 260 nm und einer Energie von 105 bzw. 140 mJ/cm<sup>2</sup> sowie Entwicklung mit einem Entwickler der in Beispiel 1 angegebenen Zusammensetzung erhielt man Strukturen, die keine praxisgerechte Bildifferenzierung zeigten.

Bei Verwendung des Onium-Salzes (Beispiel 9) wurden die Strukturen mit sogenanntem "Lackfuß" erhalten, d. h. Resistreste hafteten in den belichteten Bereichen am Substrat an, während bei Verwendung des Tosylates (Beispiel 10) Oberflächenvernetzungen ("Lippen") sichtbar waren, die die freigelegten Substratflächen teilweise überdachten. In beiden Fällen waren somit keine akzeptablen Strukturierungen erhältlich.

## Beispiel 11

65 Für die Herstellung einer Offsetdruckplatte wurde eine mechanisch aufgerauhte und vorbehandelte Aluminiumfolie mit einer Beschichtungslösung nachstehender Zusammensetzung schleuderbeschichtet:

7,5 GT eines Kresol-Formaldehyd-Novolaks mit einem Erweichungsbereich von 105 bis 120°C,  
2,3 GT eines Polyacetals, hergestellt aus 1 mol 2-Ethylbutyraldehyd und 1 mol Triethylenglykol,  
0,5 GT Bis-(4-chlorphenylsulfonyl)-diazomethan,  
0,05 GT Kristallviolettbase in  
90 GT Propylenglykolmonoethyletheracetat. 5

Nach dem Trocknen der Schicht (Schichtgewicht ca. 2,5 g/m<sup>2</sup>) wurde unter einer positiven Testvorlage 30 s belichtet und mit einem Entwickler folgender Zusammensetzung entwickelt:

0,5 GT Natriumhydroxyd,  
0,8 GT Natriummetasilikat x 9 H<sub>2</sub>O, 15  
1,0 GT 2-n-Butoxy-ethanol in  
97,7 GT vollentsalztem Wasser.

Nach Abspülen mit Wasser wurde die Platte durch Überwischen mit 1%iger Phosphorsäure druckfertig gemacht. Nach dem Einspannen in eine Druckmaschine wurden 72 000 einwandfreie Abdrucke der Vorlage erhalten. 20

Beispiel 12 25

Die Lösung eines Ätz- und Galvanopositivtrockenresists wurde durch Bereitung nachstehender Zusammensetzung hergestellt:

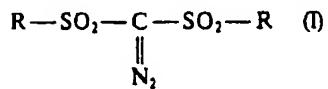
12,5 GT des in Beispiel 11 beschriebenen Novolaks,  
10,0 GT eines oligomeren aliphatischen Polyacetals mit einem mittleren Molekulargewicht von ca. 1400), hergestellt durch Kondensation von Butyraldehyd mit Diethylenglykol,  
0,5 GT Bis-(4-methylphenylsulfonyl)-diazomethan, 35  
0,1 GT Kristallviolett in  
30 GT Butanon.

Eine für diesen Zweck übliche Polyethylenterephthalatfolie von 25 µm Dicke wurde mit dieser Lösung beschichtet, so daß sich eine Trockenschichtdicke von 18 µm ergab. Die Oberfläche des trockenen Resistfilms wurde mit einer weiteren Polyethylenterephthalatfolie kaschiert. Der Trockenfilm wurde nach Abziehen der Deckfolie unter Druck und Wärme auf ein Messingblech auflaminiert. Nach Abkühlen und Abziehen der Trägerfolie wurde das Blech durch eine Vorlage hindurch belichtet, wobei ein guter Bildkontrast sichtbar wurde. Die belichteten Stellen wurden mit einem Entwickler der in Beispiel 11 angegebenen Zusammensetzung sprühentwickelt. Das Blech wurde anschließend mit handelsüblicher Ferrichlorid-Lösung geätzt, bis die zu glatten Flanken durchgeätzt sind. Die erhaltenen Formteile können vor dem Vereinzen noch weiter bearbeitet werden. 55

## Patentansprüche

1. Positiv arbeitendes strahlungsempfindliches Gemisch, im wesentlichen enthaltend 60  
a) eine Verbindung, die unter Bestrahlung eine Säure bildet,  
b) eine Verbindung mit mindestens einer durch Säure spaltbaren C—O—C- oder C—O—Si-Bindung, und  
c) ein in Wasser unlöslich, in wäßrig-alkalischen Lösungen lösliches oder zumindest

quellbares Bindemittel,  
dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung (a)  
ein  $\alpha,\alpha$ -Bis-sulfonyl-diazomethanderivat der allgemeinen Formel I



ist, in welchem R einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Heteroarylrest bedeutet.

2. Positiv arbeitendes strahlungsempfindliches Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reste R der Verbindung der allgemeinen Formel I einen ggf. substituierten Alkyl- oder Cycloalkylrest, einen ggf. substituierten Arylrest oder einen Heteroarylrest bedeuten.

3. Positiv arbeitendes strahlungsempfindliches Gemisch nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest R der Verbindung der allgemeinen Formel I einen ggf. substituierten Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder einen ggf. substituierten Arylrest bedeutet.

4. Positiv arbeitendes strahlungsempfindliches Gemisch nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest R der Verbindung der allgemeinen Formel I einen ggf. substituierten Arylrest bedeuten.

5. Positiv arbeitendes strahlungsempfindliches Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Substituenten des aromatischen Rests aus der Gruppe der Alkyl-, Alkoxy-, Alkoxyalkyl-, Nitro-, Carbonyl-, Amidoreste oder Halogenatome ausgewählt sind.

6. Positiv arbeitendes strahlungsempfindliches Gemisch nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Strahlung UV-Licht mit einer Wellenlänge von 190 bis 450 nm verwendet wird.

7. Positiv arbeitendes strahlungsempfindliches Gemisch nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Strahlung UV-Licht mit einer Wellenlänge von 200 bis 400 nm verwendet wird.

8. Positiv arbeitendes strahlungsempfindliches Gemisch, nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der säurebildenden Verbindung der allgemeinen Formel I 0,5 bis 25 Gew.-% beträgt.

9. Positiv arbeitendes strahlungsempfindliches Gemisch nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel im Wellenlängenbereich der Einstrahlung eine Extinktion von <0,5 µm<sup>-1</sup> aufweist.

10. Positiv arbeitendes strahlungsempfindliches Gemisch nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es als Bindemittel bis zu 30 Gew.-%, insbesondere bis zu 20 Gew.-%, eines Novolak-Kondensationsharzes enthält.

11. Positiv arbeitendes strahlungsempfindliches Gemisch nach den Ansprüchen 9 und 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel phenolische Hydroxylgruppen enthält.

12. Positiv arbeitendes strahlungsempfindliches Gemisch nach den Ansprüchen 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel in einer Konzentration von 60 bis 96 Gew.-%, insbesondere 70 bis 94 Gew.-%, im strahlungsempfindlichen Gemisch enthalten ist.

13. Positiv arbeitendes strahlungsempfindliches Gemisch nach den Ansprüchen 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel oberhalb 240 nm eine Extinktion von  $< 0,3 \mu\text{m}^{-1}$  aufweist.

14. Positiv arbeitendes strahlungsempfindliches Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der allgemeinen Formel I von allen Resistbestandteilen bei 248 nm die höchste molare Absorption aufweist.

15. Positiv arbeitendes strahlungsempfindliches Aufzeichnungsmaterial, im wesentlichen bestehend aus einem Träger und einer strahlungsempfindlichen Schicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht aus einem strahlungshärtbaren Gemisch gemäß Ansprüchen 1 bis 14 besteht.

15

20

BEST AVAILABLE COPY

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**